

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-337966

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 39/10		7016-4F		
67/14	V	7310-4F		
// B 2 9 C 43/10		7365-4F		
B 2 9 K 105: 04				
105: 08				

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-177332

(22)出願日 平成4年(1992)6月11日

(71)出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区銀座5丁目13番16号

(72)発明者 圓井 健敏

千葉県木更津市清見台南4-12

(72)発明者 伊藤 栄記

千葉県木更津市清見台南4-12

(72)発明者 西本 堯史

千葉県市原市惣社1109-2

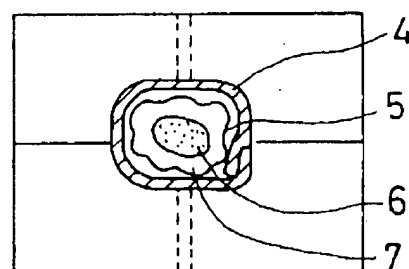
(74)代理人 弁理士 佐野 英一 (外1名)

(54)【発明の名称】 繊維強化複合材料の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 内部に中空部分を含んだFRP製品や、コア材とスキン材から構成されるサンドイッチ構造を有するFRP製品の成形する場合、高压注入の設備を必要とせず、また通常の金型にてスキン部分とコア部分とを同時に成形することができ、正確に金型の形状を転写することによって、寸法精度が高く、ボアが殆どなく、かつ外觀が優れた繊維強化複合材料を提供することにある。

【構成】 繊維に未硬化樹脂を含浸させた成形用中間基材を型の所定位置に配置し、発泡剤6を入れた密閉袋体を成形用中間基材例えばプリプレグ4やシートモールディングコンパウンド(SMC)の内側に存在させた状態で加熱成形する繊維強化複合材料の製造方法である。密閉袋体としては、成形時において破損しない程度の強度を有し、成形品の中空部又はコア材部に相当する体積以上の伸縮性を有するもので、外側に位置する成形用中間基材に発泡剤6が浸透しないもの、例えばゴムや熱可塑性樹脂フィルムが使用できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維に未硬化樹脂を含浸させた成形用中間基材を型の所定位置に配置し、発泡剤を入れた密閉袋体を成形用中間基材の内側に存在させた状態で加熱成形することを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項2】 成形用中間基材がプリプレグ及びシートモールドイングコンパウンド（SMC）よりなる群から選択される請求項1の繊維強化複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内部に中空部分を含んだ繊維強化複合材料や、コア材とスキン材から構成されるサンドイッチ構造を有する繊維強化複合材料の製造方法に関する。なお、本明細書において、繊維に未硬化樹脂を含浸させた成形用中間基材とはプリプレグやシートモールドイングコンパウンド（SMC）などをいう。

【0002】

【従来の技術】繊維強化樹脂複合材料（以下FRPと略称する）は、強度や弾性率を比重で除した比強度や比弾性率が、従来の金属材料に比べて格段に優れていることから、特に軽量化が要求される航空機関係分野用途、印刷用ロール・シャフト等の工業関係分野用途、釣竿、クラブシャフト・ヘッド等のゴルフ用品、テニスラケット、自転車フレーム等のスポーツ製品関係の用途に広範に利用されている。

【0003】そして、このFRPを所定の用途の製品に成形する場合、強化繊維に未硬化樹脂を含浸させたいわゆるプリプレグやSMCなどの形で使用されることが一般に行われている。また、航空機関係分野用途、工業関係分野用途や、釣竿、ゴルフ用品、テニスラケット、自転車フレーム等のスポーツ製品をつくる場合、通常、金属型や樹脂型にプリプレグをセットし、プレス成形、オートクレーブ成形、バッグ成形等により成形されている。しかしながら、製品の形状が内部に中空を有する場合や、あるいは各種の発泡体やハニカム等からなるコア材とFRPからなるスキン材とから構成されるサンドイッチ構造体においては、ただ単にプレス成形、オートクレーブ成形、バッグ成形等だけでは、成形品のプリプレグ部分に十分な圧力がかからず、成形した製品中のFRP部分にボイドが残存し、強度低下の原因となったり、また、成形品の外観に不良が生じる等の問題があった。

【0004】これを防ぐために、従来の方法では、中空部分に外部から加圧流体を注入したり、予めコア材を成形した後にスキン材を成形するという方法が一般的であった。具体的な例を挙げると、ゴルフクラブのヘッドを成形する場合、従来は予めコア材を成形した後に、SMCまたは繊維物や一方向性プリプレグを巻き圧縮成形する方法（特開昭59-6073、同60-68873、同61-56670等）や、内部の中空部分に袋体を入れた後、SMCまたは繊維物や一方向性プリプレグを巻き、

金型にセットし、内部の袋体に液体、あるいは加熱気化剤を高圧注入する方法（特開昭58-22571、同59-22575、同59-200671等）など、予めコア材を用意するために成形に手間がかかったり、型締めによる加圧だけのため成形品に十分な圧力がかからず、ボイドが残存し表面性状が悪くなかったり、あるいは高圧注入するための設備等が必要であった。また、成形品の内部の袋体に液体、あるいは加熱気化剤を高圧注入する場合、成形品に注入孔をつくる必要があり、この注入孔に応力集中がかかり易く強度的にも問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、内部に中空部分を含んだFRP製品や、コア材とスキン材から構成されるサンドイッチ構造を有するFRP製品の成形する場合、高圧注入の設備を必要とせず、また通常の金型にてスキン部分とコア部分とを同時に成形することができ、正確に金型の形状を転写することによって、寸法精度が高く、外観が優れた繊維強化複合材料の成形方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するためになされたものであり、その要旨とするところは、内部に中空構造を有する繊維強化複合材料や、コア材とスキン材から構成されるサンドイッチ構造を有する繊維強化複合材料の成形方法に関するもので、繊維に未硬化樹脂を含浸させた成形用中間基材例えばプリプレグやSMC等を型の所定位置に配置し、発泡剤を充填した密閉袋体を成形用中間基材の内側に存在させた状態で加熱成形することにより、高圧注入の設備を必要とせず、また通常の金型にてスキン部分とコア部分とを同時に成形することができ、寸法精度が高く、外観の優れた繊維強化複合材料の製造方法である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】本発明によって成形された繊維強化複合材料は、各種の用途、例えば、航空機関係分野用途、工業関係分野用途や、釣竿、ゴルフ用品、テニスラケット、自転車フレーム等のスポーツ製品などに使用できる。

【0008】本発明の製造方法において使用される密閉袋体の材質としては、成形時において破損しない程度の強度を有し、成形品の中空部又はコア材部に相当する体積以上の伸縮性を有するもので、外側に位置する成形用中間基材に発泡剤が浸透しないものであれば特に制限は無く、市販のゴム製品、例えば天然ゴム、シリコンゴムや、熱可塑性フィルム、例えばナイロンフィルム等が使用できる。また、形状についても成形品形状に合わせた任意のものにでき、チューブ状であってもよく、厚みについてはゴムの場合には100～500μm、樹脂フィルムの場合には20～200μmが好ましい。

【0009】また、密閉袋体に入れる発泡剤としては、

成形時に発泡するものであれば特に制限は無く、化学的な変化無しに液体から気体に状態が変化する蒸発型発泡剤や、化学的な分解によって気体を発生する分解型発泡剤等が挙げられ、また無機系発泡剤であっても有機系発泡剤であっても使用可能である。特に例示するならば、アゾカルボソアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジニトロペンタメチレンテトラミン、4、4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、パラトルエンスルホンヒドラジド、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム等の分解型発泡剤や、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、ベンゼン、トルエン、二塩化メチレン、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン、ジクロロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロフルオロエタン等の蒸発型発泡剤が挙げられ、これら発泡剤を一種類あるいは複数種類併用することができる。また発泡温度の調整のために発泡助剤を添加したり、発泡時の発熱を軽減させる等の目的で吸熱剤を併用したり、発泡時の泡の成長を制御するために整泡剤等を併用してもかまわない。

【0010】また、これら発泡剤に担体としてエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を使用しても良い。熱硬化性樹脂のうち、成形品の力学的な特性を向上させる場合にはエポキシ樹脂が好ましく、特に例示するならば、ELM-434、ELM-120、ELM-100（以上、住友化学社製）、YH-434（東都化成社製）あるいはMY-720（チバ・ガイギー社製）のごときグリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂や、エピクロン830（大日本インキ化学工業社製）のごときビスフェノールFタイプのエポキシ樹脂や、エピコート152やエピコート154（油化シェルエポキシ社製）のごときフェノールノボラックタイプのエポキシ樹脂やエピクロン152（大日本インキ化学工業社製）のごときクレゾールノボラックタイプのエポキシ樹脂や、その他ビスフェノールSタイプのエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、そのいずれかを単独で使用することもできるほか、複数種類のを組み合わせた混合物で使用することもできる。

【0011】また、硬化剤、硬化触媒についても通常のものを使用できる。すなわち、硬化剤については、特に例示するならば、三弗化ホウ素モノメチルアミン錯体、三弗化ホウ素ペリジン錯体などの三弗化ホウ素アミン錯体、トリメチルアミンなどの第三級アミン、N-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物などの酸無水物、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族アミン化合物、各種フェノール樹脂ごときフェノール系化合物、ジフェニルメタ

ンジソシアネートが挙げられる。硬化促進剤としては、例えばベンジルジメチルアミン等の第三級アミンや、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物や、2-メチルジクロルジメチルウレア等の尿素化合物や、アジピン酸ヒドラジド等の酸ヒドラジド化合物が挙げられる。これらの他に、硬化物に韌性を付与する等の目的のために、熱可塑性ポリマーなどを添加してもよい。さらに、発泡時の発熱を拡散するために、無水シリカ、顔料、ゴム状物質、中空バルーン等を添加することもできる。

【0012】また、本発明方法によって成形される繊維強化複合材料の繊維としては、一般にプリプレグやSMCなどにおいて強化用繊維として使用されるものであれば如何なるものでもよく、例えば炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、セラミック繊維等を挙げることができる。また、その形状についても特に制限されるものではなく、例えば一方向に配列されたテープ、シート状物、マット、織物等を挙げることができる。そしてこの様な強化繊維については、樹脂組成物との接着性を向上させるために、その表面を適当な表面処理剤で表面処理してもよい。この目的で使用される表面処理剤としては、特に限定されるものではないが、例えばアミノシラン系カップリング剤や、エポキシ樹脂、チタンカップリング剤等をあげることができる。

【0013】未硬化樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等が使用でき、発泡剤の担体として使用される樹脂と同一の組成のものを使用してもよい。この様な強化繊維と未硬化樹脂を使用して成形用中間基材を製造する方法についても、特に制限されるものではなく、例えばプリプレグ用樹脂組成物を所定の温度に加熱し、このプリプレグ用樹脂組成物の所定量をリバースロールコーター、ナイフエッジ型コーター等の手段で離型紙上に塗布して樹脂フィルムを調整し、次にこの離型紙上の樹脂フィルムの上に強化繊維を含浸せしめる、いわゆるホットメルト法や、樹脂を溶媒にとかして樹脂溶液を調整し、この樹脂溶液を強化繊維に含浸させた後、溶剤を揮発させてプリプレグを得るウェット法等がある。

【0014】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

【0015】【実施例1】一方向炭素繊維エポキシプリプレグ（繊維目付け150g/m²、樹脂含浸率35重量%）を[0°/90°/0°]に3枚積層し、直径30mm、長さ250mmの円筒状に巻く。次に、厚さ0.5mm、長さ200mmの天然ゴムチューブの中に、発泡エポキシ樹脂（新日鐵化学（株）製）10gを入れ、チューブの両端を閉じ、円筒状に巻いたプリプレグの内側に入れ、金型にセットし、120℃で2時間加

熱成形を行った。成形後、得られた成形品の外観を観察するとともに、ダイヤモンドカッターにて成形品を切断し、断面を観察した。

【0016】〔比較例1〕一方向炭素繊維エポキシプリプレグ（繊維目付け150g/m²、樹脂含浸率35重量%）を〔0°/90°/0°〕に3枚積層し、直径30mm、長さ250mmの円筒状に巻いた後、金型にセットし、120℃で2時間加熱成形を行った。成形後、得られた成形品の外観を観察するとともに、ダイヤモンドカッターにて成形品を切断し、断面を観察した。

【0017】〔比較例2〕一方向炭素繊維エポキシプリプレグ（繊維目付け150g/m²、樹脂含浸率35重量%）を〔0°/90°/0°〕に3枚積層し、予め用*

*意しておいた直径29.5mm、長さ250mmの円柱状ウレタンコア材に巻いた後、金型にセットし、120℃で2時間加熱成形を行った。成形後、得られた成形品の外観を観察するとともに、ダイヤモンドカッターにて成形品を切断し、断面を観察した。

【0018】〔比較例3〕天然ゴムチューブ（袋体）を用いずに発泡剤を存在させる以外は実施例1と同じ条件で成形品をつくり、得られた成形品の外観を観察するとともに、ダイヤモンドカッターにて成形品を切断し、断面を観察した。

【0019】これらの結果を下記表1に示す。

【0020】

【表1】

	成形品の外観	成形品の断面の状態
実施例1	金型の形状どおりに成形が行われており、外観が優れている	スキン部分にはボイド等の欠陥はなく、コア部分は均一な発泡体が見られる
比較例1	表面に多くの凹凸が見られる	表面の凹凸に伴い、スキン部分に約10%のボイド、樹脂の未含浸部分が見られる
比較例2	金型の形状どおりにほぼ成形が行われているが、表面に若干凹凸が見られる	スキン部分に約5%のボイドが見られ、スキン部分に厚みムラがある
比較例3	金型の形状どおりに成形が行われており、外観は優れている	スキン部分の継ぎ目部位に発泡剤が移動しており、スキン部分に厚みムラがある

【0021】上記表1から明らかなように、実施例1の成形品は寸法精度、外観に優れ、しかもボイド等の欠陥がなく（ボイド率2%未満）強度の点でも優れている。これに対して、比較例1～3の成形品は寸法精度、外観で劣ったり、スキン部分にボイドや発泡剤が存在し応力集中により強度劣化を生じやすい。ここで、ボイド率とFRPの強度例えば層間せん断強度との間に相関があることは良く知られている。例えばCFRPの場合、ボイド率が1%増加するごとに層間せん断強度は4～7%低下するので、ボイド率は2%以下に抑えるべきとされる（MIL規格：一、二級品）。したがって、実施例1の成形品はこの一、二級品に相当するのに対し、比較例1、2の成形品は三級品以下に相当する。なお、比較例3の成形品はスキン部分の継ぎ目部位に発泡剤が移動しているので、その継ぎ目部位の接着強度が弱く、応力がかかったとき、その継ぎ目部位から剥離しやすい。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、内部に中空部分を含ん※50

※だFRP製品や、コア材とスキン材から構成されるサンドイッチ構造を有するFRP製品などを成形する場合、成形用中間基材例えばプリプレグやSMCを型の所定位置に配置し、発泡剤を充填した密閉袋体を成形用中間基材の内側に存在させた状態で加熱成形することにより、高圧注入の設備を必要とせず、また通常金型にてスキン部分とコア部分とを同時に成形することができ、正確に金型表面の形状を転写成形することによって、寸法精度が高く、外観の優れた繊維強化複合材料の成形を可能にしたものであり、実用上の効果は極めて著しいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法に使用される成形装置の一例を示す要部断面図である。

【図2】本発明の実施例の成形工程概略図である。

【図3】本発明の実施例の成形品断面図である。

【符号の説明】

1 金型

(5)

特開平5-337966

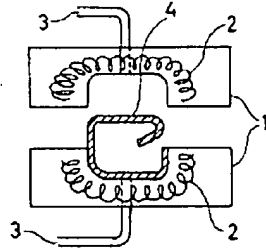
7

8

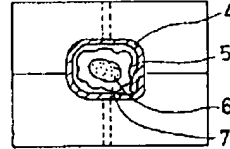
- 2 ヒーター
- 3 真空ノズル
- 4 プリプレグ

- 5 伸縮チューブ
- 6 発泡剤
- 7 発泡ガス

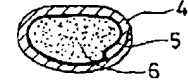
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 2 9 L 9:00

4F